Einwirkung

der

Halogenschwefelverbindungen auf Anilin;

von

Chlorschwefel auf Acetanilid und auf Benzol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

bei

hochlöblicher philosophischer Facultät

zu

MARBURG

eingereicht von

Emil Schmidt
aus Frankfurt a/Oder.

MARBURG.
1878.

Einwirkung

der

Halogenschwefelverbindungen auf Anilin;

von

Chlorschwefel auf Acetanilid und auf Benzol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

bei

hochlöblicher philosophischer Facultät

zu

MARBURG

eingereicht von

Emil Schmidt
aus Frankfurt a/Oder.

MARBURG.
1878.

Dem

Königl. Appellationsgerichts-Präsidenten

Herrn Dr. Simson

in Verehrung

gewidmet

VOM VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität **Zürich** im Laufe des Studienjahres 1876/77 ausgeführt. Ich erfülle gern die angenehme Pflicht, Herrn **Prof. Dr. V. Merz,** sowie Herrn **Prof. Dr. W. Weith** an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die wertvollen Ratschläge und die wirksame Unterstützung, welche sie mir dabei gütigst zu Teil werden liessen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0174

Die Basen der aromatischen Reihe haben bald nach ihrer Entdeckung die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade auf sich gelenkt. So war es in erster Linie das Anilin, welches seit seiner Auffindung und insbesondere seit der Darstellung und näheren Untersuchung seines ersten, prachtvoll färbenden Derivates, des sogenannten Anilinpurpurs (durch Perkin, im Jahre 1856), der Gegenstand zahlreicher Forschungen geworden ist, deren Ergebnisse bald in so hohem Masse practisch verwertet werden konnten, dass sie der chemischen Farbenindustrie einen nie geahnten Aufschwung gegeben haben.

Während jene Forschungen schon seit längerer Zeit die Kenntniss einer grossen Anzahl von Derivaten des Anilins erschlossen haben, ist die directe Einführung von Schwefel in das Anilin erst seit einigen Jahren bekannt:

Es war im Jahre 1871, als V. Merz und W. Weith ihre schöne Untersuchung über ein schwefelhaltiges Anilin veröffentlichten, dem sie den Namen Thioanilin beilegten.*) Gestützt auf frühere Beobachtungen, dass zahlreiche organische Substanzen, mit Schwefel erhitzt, reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln, so z. B. Rindertalg (nach Reinsch), stellten sie Thioanilin dar durch längeres Erhitzen von Anilin mit Schwefel und bewiesen so durch

*) Zeitschr. f. Chem. VII, 161 u. Ber. d. Chem. Ges. z. Brl. IV, 384.

einen gut charakterisirten Körper die Möglichkeit der directen Schwefelung.

Jedoch war die Ausbeute und Reindarstellung der einfach geschwefelten Base durch die nebenbei in beträchtlicher Menge entstehenden dunklen, harzigen Substanzen sehr beeinträchtigt, und auch durch Hinzuziehung von Bleioxyd konnte die Quantität dieser mehr Schwefel enthaltenden Harze nicht wesentlich verringert werden.

Merz und Weith haben dann auch das dem Anilin homologe Toluidin auf sein Verhalten gegen Schwefel geprüft und dabei, wie zu erwarten war, den ganz analogen Verlauf der Reaction wie beim Anilin nachgewiesen und so Thiotoluidin dargestellt.

Später gelang es F. Krafft, das Thioanilin noch auf einem anderen Wege zu erhalten, welcher zur unmittelbaren Erkenntniss seiner Constitution führte:*)

Ausgehend von dem Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, stellte Krafft aus demselben zunächst ein Nitro-Substitutionsproduct dar, welches er dann durch Reduction in Diamidophenylsulfid verwandelte. Dieser letztere Körper stimmt, wie Krafft angibt, in allen seinen Eigenschaften und seinem Verhalten mit dem Thioanilin völlig überein und ist als identisch mit diesem anzusehen.

Während also Merz und Weith, von dem Amidobenzol, dem Anilin, $C_6H_5.NH_2$, ausgingen und in dieses Schwefel einführten, schlägt die andere Darstellungsweise gerade den umgekehrten Weg ein, indem dem Schwefelsubstitutionsproduct, dem Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, die

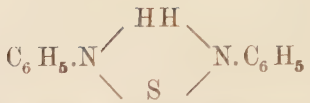
*) Inaugural-Dissertation, Bonn 1874.

Amido-Gruppe einverleibt und so ein Amidophenylsulfid, $(NH_2 . C_6 H_4)_2 S$, oder Thioanilin erhalten wurde.

Zudem ist es Krafft gelungen, umgekehrt aus dem durch directe Schwefelung erlangten Thioanilin die Amidogruppe zu eliminiren, indem er diesen Körper, anschliessend an das bekannte Verfahren von Griess, mit Salpetrigsäure Äther behandelte; es bildete sich dabei ein Thiobenzol, welches sich durch seinen Siedepunkt und sein sonstiges Verhalten als mit Phenylsulfid identisch erwies.

Diese gegenseitigen Beziehungen zwischen dem Phenylsulfid und dem Thioanilin sprechen wol deutlich genug dafür, dass man im Thioanilin den Schwefel mit dem Benzolkern unmittelbar zusammenhängend annehmen muss. In welche Stellung zum Schwefel alsdann die NH_2 Gruppe zu setzen wäre, bleibt freilich zweifelhaft und ist bis jetzt nicht näher festgestellt worden; es ist hier die Möglichkeit zahlreicher, isomerer Modificationen gegeben.

Neuerdings ist nun noch auf andere Weise aus dem Anilin ein Schwefelsubstitutionsproduct dargestellt worden: Im 8. Jahrgange der Berichte der Berl. Chem. Gesellschaft S. 1445 hat Roorda Smit eine Untersuchung veröffentlicht „Über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin," in welcher er angibt, ein geschwefeltes Anilin erhalten zu haben, das er jedoch nicht für identisch, sondern nur isomer mit dem von Merz und Weith dargestellten Thioanilin hält und zwar in der Weise, dass der Schwefel den Wasserstoff in der NH_2 Gruppe vertreten und so zwei Benzolreste erst durch Vermittelung der Seitenkette verbinden soll, in folgender Weise:



Roorda Smit nennt den so zusammengesetzten Körper Thioanilid, indem er sich den Vorgang seiner Entstehung entsprechend dem der Einwirkung von Chloracetyl oder Chlorbenzoyl denkt.

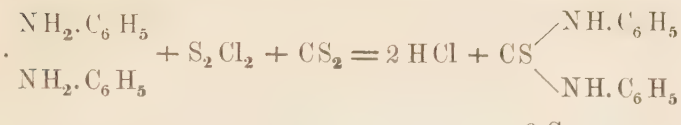
Da meine hier vorliegenden Untersuchungen vielfach in Beziehung zu der eben angeführten Arbeit stehen, so muss ich auf letztere etwas näher eingehen; Weiteres darüber findet sich dann unten gelegentlich der Mitteilung meiner eigenen Beobachtungen.

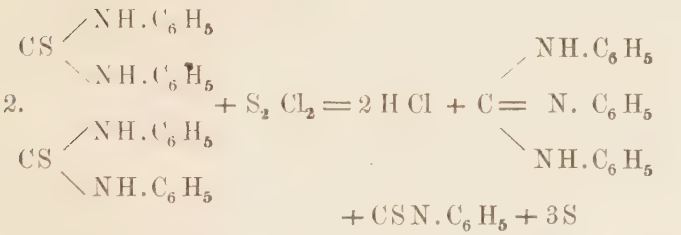
Die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin haben zuerst Claus und Krall zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht.*) Als diese Chemiker die sehr stürmische Reaction beider Körper durch Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff zu mässigen suchten, zeigte sich bei näherer Untersuchung, dass sich der Schwefelkohlenstoff selbst an der Reaction beteilige, und dass der Process in ganz anderer Weise verlief als erwartet worden war.

Die Einwirkung ging in zwei auf einander folgenden Phasen vor sich: In der ersten wirkte Chlorschwefel bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf das Anilin so ein, dass sich Diphenylsulfoharnstoff und salzsaures Anilin bilden unter Abscheidung von Schwefel; in der zweiten Phase wirkt dann noch unveränderter Chlorschwefel auf den entstandenen Diphenylsulfoharnstoff in der Weise weiter ein, dass sich Triphenylguanidin und

*) Ber. d. D. chem. Ges. z. Berl. IV, 99.

Phenylsenföl bilden unter Freiwerden von Schwefel und Salzsäure. Claus und Krall deuten den Process in der Weise, wie ihn folgende Gleichungen veranschaulichen:





Wenn demnach der Process der Erwartung nicht entsprochen hatte, so war daran die Wahl des Verdünnungsmittels Schuld, und wir werden sehen, wie ganz anders die Einwirkung stattfindet bei Anwendung eines passenderen Verdünnungsmittels.

Als solches hat denn auch Roorda Smit bei seinen Versuchen vollständig wasserfreien Äther angewandt. Allein trotz aller möglichen Vorsichtsmassregeln war hierbei, wie in der angeführten Abhandlung angegeben ist, die Reaction immer noch eine sehr heftige. Die ätherische Lösung hinterliess nach Entfernung des Äthers einen ölartigen Rückstand, aus welchem durch Destillation im Vacuum einer Wasserluftpumpe ein gelbliches Öl erhalten wurde, welches, durch eine Acetyl- und Benzoyl-Verbindung characterisirt, von Roorda Smit für isomer mit dem bekannten Thioanilin erklärt und Thioanilid ge-

nannt wird. Die Ausbeute an dieser Substanz war nur eine geringe, indem noch eine tiefer greifende Einwirkung stattgefunden hatte. —

Ausgehend von diesen, ihrer Hauptsache nach hier angeführten Versuchen, habe ich es nun — mir die Erfahrungen der genannten Chemiker zu Nutze machend — auf den Vorschlag von Herrn Prof. Merz hin, unternommen, ähnliche Versuche, jedoch unter etwas abgeänderten Umständen auszuführen.

Es sei mir nunmehr gestattet, meine eigenen Versuche und ihre Ergebnisse hier etwas ausführlicher mitzuteilen.

Fussend auf der Annahme, dass sich durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin bei der Wahl eines passenden Verdünnungsmittels hauptsächlich Thioanilin bilden müsste, hoffte ich, auf diese Weise zunächst ein gutes Verfahren der Darstellung des Thioanilins zu erlangen, dieses sodann auf die dem Anilin homologen Basen anzuwenden und deren unbekannte Schwefelderivate zu erhalten und kennen zu lernen.

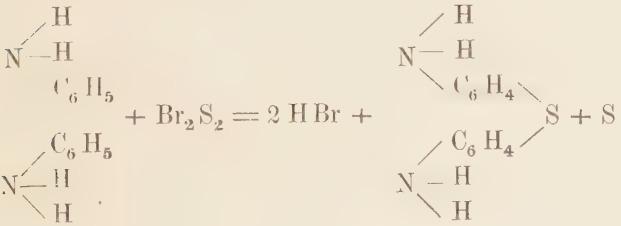
Ich wählte dazu anstatt des Chlorschwefels das Bromsulfid, von welchem eine etwas mildere Wirkung zu erwarten war und von dem ich hoffte, eine allfällig zu heftige Wirkung durch ein passendes Verdünnungsmittel mässigen zu können.

Was die Darstellung des Bromschwefels betrifft, so kann man sich in der bekannten Weise leicht und bequem grosse Mengen desselben verschaffen, einfach durch Eintragen von pulverisirtem Schwefel in Brom bis zu dem der Formel Br_2S_2 entsprechenden Verhältniss von 1 Gwtl.

S und 2½ Tl. Br. Der Schwefel löst sich sehr bald unter schwacher Erwärmung im Brom auf; man erwärmt dann zweckmässig noch etwas und erhält so die bekannte, tiefrote, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die einen dem Chlorschwefel sehr ähnlichen Geruch besitzt. — Ich kann, wie ich nachträglich fand, die in einer kurzen Notiz der Jahresberichte*) aufgezeichneten Angaben von Hannay über Darstellung und Eigenschaften des Bromschwefels bestätigen.

Da es sich bei dem nachstehenden Versuche zur Vermeidung etwaiger Bromsubstitutionsproducte empfahl, einen kleinen Überschuss an Schwefel anzuwenden, so bereitete ich mir die Bromverbindung durch Vereinigen von 2 Gewtl. Br und 1,1 Tl. S, während das theoretische Verhältniss 2½ Tl. Br auf 1 Tl. S verlangt.

Die Einwirkung von Bromsulfid auf Anilin sollte in der Weise verlaufen, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:



wobei sich dann der entstehende Bromwasserstoff mit vorhandenem, überschüssigem Anilin verbinden würde,

*) Jahresberichte f. 1873, 202.

so dass im Ganzen 4 Mlk. Anilin mit 1 Mlk. $Br_2 S_2$ in Wechselwirkung tretend zu denken wären.

Bromschwefel und Anilin.

Einige kleine Vorversuche zeigten, dass Bromschwefel auf reines Anilin auch sehr heftig einwirkt und dass seine Wirkungsweise derjenigen des Schwefelchlorürs wol nicht viel nachgibt. Selbst bei ganz vorsichtigem Eintröpfeln von Bromschwefel in gut abgekühltes Anilin entsteht eine sehr heftige Reaction unter Zischen, indem die Flüssigkeit zu einer dunklen, zusammengeballten Masse erstarrt.

Viel ruhiger dagegen verläuft die Reaction, wenn man beide Körper in Verdünnung mit Benzol auf einander wirken lässt. Dieses ist wol das geeignetste Verdünnungsmittel, es verhält sich hierbei ganz indifferent.

Um bei dem nun zu beschreibenden Versuche sicher einen Ueberschuss an Anilin zu haben, nahm ich das Verhältniss von 1 Gwtl. $Br_2 S_2$ auf $2\frac{1}{2}$ Tl. Anilin, während die oben angegebene Gleichung 1 Gwtl. $Br_2 S_2$ auf 1,7 Tl. Anilin beanspruchen würde, und verfuhr nun folgendermassen:

135 gr reines Anilin wurden in der dreifachen Gewichtsmenge, also etwa 400 gr Benzol gelöst, in einem nicht zu kleinen Kolben und dazu ganz allmälig und unter häufigem Umschütteln 54 gr Bromschwefel gesetzt, der zuvor mit der zweifachen Menge, also etwa 108 gr Benzol verdünnt worden war. Die Reaction verlief ruhig, so dass sich die Masse in der Regel nur schwach er-

wärmte; durch Einsenken des Kolbens in kaltes Wasser wird einer stärkeren Erwärmung unter allen Umständen vorgebeugt.

Eine Gasentwickelung, also auch das Auftreten von Schwefelwasserstoff, war dabei durchaus nicht zu beobachten.

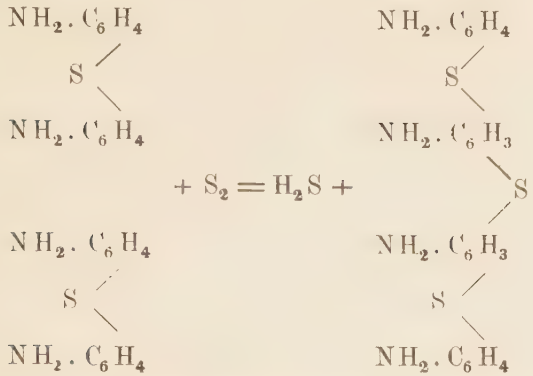
Nach dem jedesmaligen Zusatze von Bromschwefel entsteht sogleich ein starker Niederschlag, der in der dunkleren Flüssigkeit eigelb erscheint und zuletzt, wenn aller Bromschwefel eingegossen, die ganze Masse in einen dicken Brei verwandelt. Nach längerem Stehen sondert sich der Niederschlag von der dunklen, jedoch klaren Flüssigkeit. Letztere wurde abfiltrirt und durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Benzol möglichst von dem Niederschlage getrennt, der dann eine grauweisse, schon ziemlich rein aussehende Masse darstellte, bestehend aus einem Gemenge von bromwasserstoffsaurem Anilin und Thioanilin. Sie wurde in Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Salzsäure, von dem zum Teil harzigen, unlöslichen Rückstande abfiltrirt, worauf vorsichtig zugefügte Natronlauge zunächst eine geringe Menge noch gelösten Harzes ausfällte und aus dem Filtrat davon weiterer Zusatz des Fällungsmittels das gelöste Öl fast rein abschied. Da dasselbe viel überschüssiges Anilin enthielt, so wurde es anhaltend mit Wasser gekocht, worauf nur eine geringe Menge Rückstand blieb. Dieser wurde dann mit viel Wasser erhitzt und erkalten gelassen. Nach vorangegangener, milchiger Trübung und längerem Stehen der Flüssigkeit hatten sich ganz dünne, lange Krystallnadeln abgeschieden. Sie wurden durch mehrmaliges

Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt und so in sehr schönen, bis 1½ Zoll langen, atlasglänzenden, dünnen Nadeln erhalten, welche sich in dieser Form immer wieder erlangen lassen, sobald einmal die hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen entfernt sind. Die Krystalle, von der Mutterlauge getrennt, mit reinem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet, hatten ihren Schmelzpunkt bei 105—106°, also den des bekannten Thioanilins. Auch stimmten sie in allen ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten durchaus mit diesem überein: Seine Salze gaben, mit Oxydationsmitteln, wie Chlorwasser, Kaliumchromat, Eisenchlorid, Kaliumchlorat und Salzsäure, ebenso mit concentr. Schwefelsäure behandelt, die für das Thioanilin characteristischen, zum Teil recht empfindlichen Reactionen. Es kann also wol kein Zweifel sein, dass hier ein mit diesem identischer Körper entstanden war.

Diese Art und Weise der Darstellung von Thioanilin war an und für sich leicht und hätte zu einem guten Verfahren der Gewinnung der Schwefelbasen führen können. Aber wie bereits angedeutet, war die Ausbeute eine sehr unerhebliche und es hatten sich nebenbei reichliche Mengen harziger Körper gebildet, die, wie sich zeigte, in Benzol gelöst geblieben waren.

Schon das Verfahren der directen Schwefelung hatte beträchtliche Mengen solcher harzigen Substanzen mit sich gebracht. Diese haben denn auch die Entdecker des Thioanilins einer näheren Untersuchung unterzogen, um über die Maximalschwefelung Kenntniss zu erlangen, und es gelang ihnen, ein einfach geschwefeltes Thioanilin

nachzuweisen, dessen Bildungsweise folgende Gleichung ausdrückt:



Da es nun wissenswert erschien, ob bei dem vorliegenden Versuche die Höherschwefelung in gleichem Sinne verlaufen war, so unterwarf ich die dabei reichlich entstandenen Nebenproducte einer weiteren Prüfung:

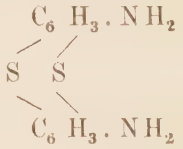
Von der Anfangs erhaltenen Benzolflüssigkeit wurde das Benzol auf dem Wasserbade abdestillirt, und dann der beträchtliche, harzige, dunkle Rückstand zur Entfernung aller fremden Beimengungen nach einander mit Wasser, mit Salzsäure, mit Natronlauge und schliesslich nochmals mit Wasser mehrfach ausgekocht. Die geringe Basicität des Harzes zur weiteren Reinigung verwertend, extrahirte ich es mit concentr. heisser Salzsäure, goss das dunkle Extract noch heiss von dem Ungelösten ab in viel Wasser und setzte Ammoniak bis zur Sättigung hinzu. Der so entstandene Niederschlag von grauen Flocken wurde nach dem Absitzen von der Flüssigkeit durch Decantiren getrennt, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wodurch

er mehr und mehr die ursprüngliche Beschaffenheit des braunen Harzes wieder annahm. Endlich wurde er in Benzol gelöst, von dem Ungelösten filtrirt, und das Filtrat zur Trockenheit verdunstet.

Der so erhaltene Körper konnte, wenn auch nicht vollkommen rein, wenigstens insoweit als einheitlich angesehen werden, als eine Verbrennung, verbunden mit einer Schwefelbestimmung, genügenden Aufschluss über seine Natur geben musste.

Er stellte nach dem Trocknen bei 120° eine braune, durchscheinend-glasige Substanz dar, die bei gelindem Erwärmen zähflüssig wurde.

Die Analyse ergab nun die nicht uninteressante Tatsache, dass die hier entstandenen Harzproducte grössten Teils ein zweifachgeschwefeltes Anilin enthielten, nämlich einen Körper von folgender Zusammensetzung:



während ein Körper, wie der oben angegebene, bei der directen Schwefelung erhaltene, hierbei nicht nachgewiesen werden konnte; denn eine Verbrennung derjenigen Partie des Harzes, die in concentr. Salzsäure unlöslich geblieben und dann durch Lösen in Äther weiter gereinigt worden war, ergab kein brauchbares Resultat.

Die Analyse (zwei Verbrennungen und zwei Schwefelbestimmungen der bei einer und derselben Darstellung gewonnenen Substanz) lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2747 gr Sbstz., bei 120° getrocknet, gaben 0,1329 gr H_2O und 0,6012 gr CO_2

II. 0,3220 gr Sbstz. gaben 0,1402 gr H_2O und 0,7031 gr CO_2 Schwefelbestimmung (nach Carius'scher Methode durch Erhitzen bis schliesslich 300°):

III. 0,2502 gr Sbstz. gaben 0,4760 gr S Ba O_4

IV. 0,2698 gr Sbstz. gaben 0,4975 gr S Ba O_4

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2S_2$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	72	58,54	59,69	59,55	—	—
H	10	4,07	5,38	4,84	—	—
N	14	11,38	—	—	—	—
S	32	26,02	—	—	26,13	25,91
		100,01				

Wenn die durch die Verbrennung gefundenen Procentzahlen mit den berechneten nicht ganz stimmen, so ist dies leicht erklärlich durch die Schwierigkeit der vollkommenen Reinigung eines solchen harzigen, nicht krystallisirten Körpers: indessen ist die Übereinstimmung und namentlich die der am meisten entscheidenden, genau gefundenen Schwefelmenge derartig, dass hier an der Gegenwart eines zweifach geschwefelten Körpers, eines Dithioanilins, wol nicht zu zweifeln ist. Zur Vergleichung gebe ich noch die Procentzahlen jenes Körpers von der directen Schwefelung; es enthält $C_{24}H_{22}N_4S_3$

C	288	62,34
H	22	4,76
N	56	12,12
S	96	20,78
		100,00

Ausserdem waren in den Harzproducten noch andere, wahrscheinlich noch höher geschwefelte Substanzen ent-

halten, die ich ihrer unangenehmen Eigenschaften wegen nicht näher bestimmen konnte.

Aus dieser tiefer greifenden Schwefelung erklärt sich der Umstand, dass ich bei der Verfolgung des vorstehenden Versuches durchaus keine Abscheidung von Schwefel beobachten konnte; derselbe war vielmehr, selbst bei der angewandten Verdünnung, seiner ganzen Menge nach in Verbindung eingetreten. —

Zur Ergänzung dieses Versuches unternahm ich es nun, auch die schon mehrfach studirte Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen, um zu ermitteln, wie sich die Reaction, unter den beim Bromschwefel beschriebenen Umständen und unter Berücksichtigung der dort gemachten Erfahrungen, gestalten würde.

Chlorschwefel und Anilin.

Ich verfuhr hier im Allgemeinen in der gleichen Weise, wie bei dem Versuche mit Bromschwefel, wandte aber jetzt eine noch stärkere Verdünnung an. Dazu wählte ich das wolfeilere Ligroin, dem nur eine geringe Menge Benzol zugesetzt zu werden braucht, um das Anilin in Lösung zu bringen; letzteres ist nämlich in reinem Ligroin zu wenig löslich.

Eine gelegentlich ausgeführte, annähernde Löslichkeitsbestimmung ergab, dass sich 1 Gwtl. Anilin ungefähr in 17,5 Gwtl. Ligroin von 0,705 spec. Gew., bei 17° C. löst.

Das Anilin wurde bis wenigstens zum 15fachen Vo-

lumen mit benzolhaltigem Ligroin, das Schwefelchlorür mit dem 6—8fachen Volumen verdünnt, so dass die Gesammtverdünnung eine wenigstens 20fache war. Beide Lösungen (3 Tl. Anln. auf 1 Tl. S_2Cl_2; der Theorie entspricht: 2,75 Tl. Anln. auf 1 Tl. S_2Cl_2) wurden unter den vorher angegebenen Vorsichtsmassregeln zusammengebracht.

Die Reaction verlief in ähnlicher Weise wie mit Bromschwefel, nur wurde die Reactionsmasse, da sie nach längerem Stehen immer noch nach Chlorschwefel zu riechen schien, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis auf etwa 50°, wodurch sie nur ein wenig dunkler wurde.

Die ganze Reactionsmasse, Flüssigkeit sammt Niederschlag, wurde dann mit Wasser geschüttelt, wodurch sich alles ausgeschiedene Salz leicht auflöste. Diese wässrige Lösung, für sich fast genau wie zuvor behandelt, gab nach dem Wegkochen des Anilins mit Wasserdämpfen eine geringe Quantität krystallisirter Thiobase in der bekannten Form von feinen, langen, oft büschelförmig vereinigten, glänzenden Nadeln, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt wurden.

Ein anderer, jedoch ebenfalls nur sehr geringer Teil der Schwefelbase wurde aus der Ligroinlösung gewonnen, indem dieselbe mit salzsäurehaltigem Wasser anhaltend durchgeschüttelt, die saure, stark gerötete Lösung durch Abdampfen zur Trockenheit und Wiederaufnehmen in Wasser möglichst von dem Harz befreit, und die Base wie vorher abgeschieden und aus heissem Wasser krystal-

lisirt wurde, nachdem ich mich vergeblich bemüht hatte, die salzsauren Salze des Anilins und des Thioanilins durch fractionirte Krystallisation von einander zu trennen.

Die vollkommen reine Base schmolz bei 108—109°. Zu Folge mehrfacher, sorgfältiger Bestimmungen und wiederholten Umkrystallisirens wurde immer nur ein etwas höherer Schmelzpunkt als vorher gefunden, während ein durch directe Schwefelung dargestelltes Thioanilin, damit verglichen, an dem gleichen Thermometer weniger präcis, bei 102—105°, schmolz. Im Uebrigen zeigte die Substanz die Eigenschaften und Reactionen des Thioanilins: So gab sie beim Erhitzen mit concentr. Schwefelsäure eine tief-violette Färbung; mit Oxydationsmitteln, wie sie früher angeführt, ebenfalls die characteristischen Erscheinungen der Schwefelbase; Fichtenholz färbte sie, selbst in starker Verdünnung, schön orange. Ich konnte keine wesentliche Verschiedenheit vom Thioanilin bemerken.

Ein Umstand war dabei Anfangs aufgefallen: Das Ausschütteln der Ligroinlösung mit salzsaurem Wasser hatte die Abscheidung eines grauweissen, emulsionsartigen Niederschlages bewirkt, dessen Menge durch fortgesetztes Schütteln noch vermehrt wurde. Er erwies sich nach dem Trennen von der Flüssigkeit als nichts Anderes als ein Teil des auch hier wiederkehrenden Harzes; denn schon eine ganz gelinde Wärme war hinreichend, um dieser, Anfangs nur in weniger dichter Form ausgeschiedenen Substanz ihre harzartige Beschaffenheit und sonstig beobachteten Eigenschaften wiederzugeben. Ein anderer, grosser Teil war in der Ligroinlösung geblieben.

Die Harze wurden zwar hier nicht näher untersucht, doch deutet die Übereinstimmung mit allen früher beobachteten Tatsachen, sowie die Analogie mit der vorigen Reaction darauf hin, dass die Nebenproducte auch hier grossen Teils aus jenem zweifach geschwefelten Anilin bestanden, wie bei dem Versuch mit Bromschwefel.

Um noch einige Eigenschaften dieser Harze zu erwähnen, sei bemerkt, dass sich dieselben in starker Salzsäure mit intensiv roter Farbe lösen und aus dieser Lösung durch Wasser grösstenteils wieder abgeschieden werden. Von Alkohol werden sie viel weniger gelöst unter Bildung einer missfarbigen Flüssigkeit. Concentrirte Salpetersäure, namentlich rote, rauchende, wirkt ausserordentlich heftig darauf ein, bisweilen, wenn das Harz ganz trocken, selbst unter Feuererscheinung. —

Ich will nun noch anführen, dass ich auch Jodschwefel und Anilin habe auf einander einwirken lassen. Da sich dabei nichts wesentlich Neues ergab, so will ich die Beschreibung dieses Versuches nur kurz zusammenfassen:

Der feste Jodschwefel (bereitet durch Zusammenschmelzen von 127 Tl. J und 38 Tl. S) reagirt mit überschüssigem Anilin bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht. erst beim Erhitzen auf 160—170°.

Die durch Behandlung im Ölbade bei der eben angegebenen Temperatur erhaltene Reactionsmasse ergab nur schwierig eine sehr geringe Quantität reiner Schwefelbase, die durch ihren Schmelzpunkt 105 -106° (corrig.), sowie durch ihre übrigen Eigenschaften als Thioanilin erkannt wurde und deren Verbrennung folgende Zahlen lieferte:

0,2171 gr Sbstz. gaben 0,5280 gr CO_2 und 0,1196 gr H_2O

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S$		Gefunden
C	144	66,67	66,33
H	12	5,56	6,12
N	28	12,96	—
S	32	14,81	—
		100,00	

Daneben waren wieder reichliche Harzmengen entstanden, die wahrscheinlich auch hier einen beträchtlichen Anteil an zweifach geschwefeltem Anilin enthielten; wenigstens sprechen dafür einige Bestimmungen des Krystallwassers und der Schwefelsäure in einem Sulfat, welches nicht in genügender Reinheit erhalten und dessen nähere Untersuchung aus Mangel an Zeit nicht weiter verfolgt worden war. —

Endlich unternahm ich es, in der Hoffnung, doch noch ein gutes Verfahren zur Darstellung der einfach geschwefelten, aromatischen Basen ausfindig zu machen, die vorstehenden Versuche noch in anderer Weise abzuändern.

Während Anilin unter der Einwirkung des Chlorschwefels eine tiefer greifende Schwefelung erfährt, konnte man erwarten, dass ein mit schwächer basischen Eigenschaften ausgestatteter Körper einem so kräftigen Agens mehr Widerstand entgegensetzen und die Schwefelung nicht über die erste Stufe hinausgehen lassen würde.

Als solcher Körper schien das Acetanilid geeignet, bei welchem die basischen Eigenschaften des Anilins durch das Vorhandensein der Acetylgruppe so abgestumpft sind, dass man ihn eher einen indifferenten Körper nennen muss.

Zunächst hatte ich eine grössere Quantität Acetanilid nötig. Die bekannte und gebräuchliche Methode seiner Darstellung ist die aus Anilin und Essigsäure. Es erschien vorteilhaft, die Essigsäure durch Äthylacetat zu ersetzen, nach Analogie der Bereitung des Formanilids durch Digestion von Ameisensäure-Äther mit Anilin.*)

Ich überzeugte mich aber bald, dass das Äthylacetat der Umsetzung bei Weitem mehr widersteht, als andere Ätherarten, denn erst bei höherer Temperatur unter Druck trat eine ganz allmälige Zersetzung ein. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 250° erhielt ich allerdings eine Substanz, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 114—115° und durch alle ihre Eigenschaften unzweifelhaft als Acetanilid zu erkennen gab, aber der Betrag desselben war nur äusserst gering.

In Anbetracht dessen, dass Essigsäure-Phenyläther mit Anilin leicht Acetanilid bildet **), und dass Äthylformiat, welches noch um fast 20° niedriger als das Äthylacetat siedet, mit Anilin leicht reagirt — ist es gewiss befremdend, dass der Essigäther eine ähnliche Wirkung nicht äussert.

Ich kehrte daher zu dem üblichen Verfahren der Darstellung des Acetanilids durch längeres Erhitzen von Anilin mit Eisessig zurück.

Chlorschwefel und Acetanilid.

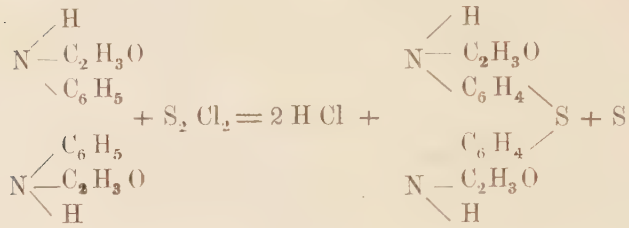
Der Voraussetzung gemäss sollte die Einwirkung

---

*) A. W. Hofmann, Jahresber. f. 1865, 410.

**) Lauth. Bull. soc. chim. 1865, 164 und Jahresber. f. 1865, 411.

beider Körper in der Weise vor sich gehen, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:



Übergiesst man Acetanilid mit Chlorschwefel, so findet bei gewöhnlicher Temperatur gar keine Einwirkung statt; erst beim Erhitzen auf 100° tritt eine solche ein, indem sich die Masse unter Aufblähen tief braun färbt und Chlorwasserstoffsäure entweicht, in welcher man bisweilen auch einen schwachen Essigsäuregeruch wahrnehmen kann; doch bei keinem der mehrfachen Versuche mit Acetanilid habe ich das Auftreten von Schwefelwasserstoff bemerkt.

Wenn die Reaction beendigt ist, bildet das Ganze eine harte, glasige, cohärente Masse von tief rothbrauner Farbe.

Ich verfuhr nun folgendermassen: Ganz trockenes Acetanilid wurde mit etwas mehr Schwefelchlorür als der angegebenen Gleichung entspricht, übergossen und innig damit zusammengerieben. Das Gemisch wurde in einem nicht zu kleinen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, so lange noch Einwirkung zu bemerken war.

Ich versuchte dann zunächst, aus der Reactionsmasse unmittelbar salzsaures Thioanilin abzuscheiden, dadurch, dass ich die Masse mit starker Chlorwasserstoffsäure er-

hitzte. Es entwich dabei mit den Salzsäuredämpfen deutlich wahrnehmbar auch Essigsäure. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis alle Acetylverbindung unter Abspaltung der Acetylgruppe zersetzt und das Chlorhydrat der Schwefelbase entstanden war. Durch weiteren Zusatz von concentr. Chlorwasserstoffsäure oder auch durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung bis zur Sättigung wurde dann eine beträchtliche Salzmasse niedergeschlagen, welche ganz das Ansehen eines Gemenges verschiedener Verbindungen hatte. Aus diesem ein einheitliches, bestimmbares Chlorhydrat zu gewinnen, wollte indessen nicht gelingen, trotz vielfacher Versuche unter den mannichfachsten Umständen.

In der Meinung, es müsse dennoch Thioanilin zugegen sein, versuchte ich nun, diese Schwefelbase aus der erhaltenen salzsauren Salzmasse selbst darzustellen. Die letztere wurde daher in salzsäurehaltigem Wasser wieder gelöst; die Lösung wurde verdünnt, zum Sieden erhitzt, dann mit Natronlauge gesättigt und längere Zeit stehen gelassen. Nach vielen Stunden hatte sich die anfängliche, milchige Trübung der Flüssigkeit zu langen, dünnen Nadeln zusammengesetzt, während dunkles Harz den Boden des Gefässes bedeckte. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus sehr viel heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt.

Ich erhielt so einen Körper, dessen äussere Eigenschaften und dessen Schmelzpunkt eine vom Thioanilin verschiedene Substanz vermuten liessen. In der Tat wurde dies durch die Analyse bestätigt; sie ergab, dass

der Körper kein Thioanilin, sondern eine zweifach geschwefelte Base, ein Dithioanilin, war:

I. Verbrennung: 0,0618 gr Sbstz., über Schwefelsr. getrocknet, gaben 0,0316 gr H_2O und 0,1314 gr CO_2

II. Schwefelbestimmung: 0,0838 gr Sbstz. gaben (nach Carius Methode) 0,1575 gr $SBaO_4$

	Berechnet für		Gefunden	
$C_{12}H_{12}N_2S_2$			I.	II.
C	72	58,06	57,99	—
H	6	4,84	5,68	—
N	14	11,29	—	—
S	32	25,81	—	25,81

Das Pseudodithioanilin (wie ich den Körper aus weiter unten zu erörternden Gründen nennen will) krystallisirt aus sehr viel heissem Wasser unter vorhergehender, milchiger Trübung in schönen, bisweilen zolllangen, dünnen und spröden Nadeln, die glasglänzend und grünlich gefärbt sind. In kaltem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, schon in kaltem und noch leichter in Äther, sowie in Chloroform. Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff nehmen in der Kälte sehr wenig davon auf, mehr in der Siedehitze; aus heissen Lösungen der drei letzteren Solventien schiesst, noch warm, das Dithioanilin in hübschen, feinen Nadeln an unter denselben vorhergehenden Erscheinungen, wie beim Krystallisiren aus Wasser. Der Körper schmilzt bei 78°—79°. Seine Reindarstellung und Trennung von den hartnäckig anhaftenden Harzen wird ungemein erschwert durch die grossen Quantitäten Flüssigkeit, welche man beim Krystallisiren zum Sieden erhitzen muss und durch das langsame, oft tagelang dauernde Auskrystallisiren. Zudem

ist die Ausbeute eine höchst unerquickliche und musste ich deshalb auf weitere Untersuchungen hier verzichten. Jedoch gelangte ich auf anderem Wege zu einigen Derivaten dieses Körpers, wie sich in Folgendem zeigen wird.

Da mehrere vorher beobachtete Erscheinungen darauf hinwiesen, dass die Reactionsmasse noch andere Körper enthalten müsse, so strebte ich nun dahin, diese in Form ihrer Acetylverbindungen zu trennen:

Die ursprüngliche Reactionsmasse wurde mit nicht zu viel Eisessig einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, bis sie sich ganz von den Gefässwänden abgelöst hatte; es entstand so eine tief braunrote Flüssigkeit, die eine pulverig-krystallinische Substanz ungelöst zurückliess und nach dem Erkalten und Stehen über Nacht noch eine beträchtliche Menge derselben abschied.

Nachdem diese Masse abfiltrirt und mit Eisessig mehrere Male ausgewaschen war, wurde sie aus demselben umkrystallisirt. So lange noch zu viel der intensiv färbenden Beimengungen zugegen waren, gelang die Wiederausscheidung erst, als zu der Eisessiglösung so lange vorsichtig Wasser gesetzt wurde, dass eine eben eintretende, bleibende Trübung den Beginn der Krystallisation anzeigte; nach nochmaligem Erwärmen und Erkaltenlassen krystallisirte die Substanz dann aus. Erst durch mehrfaches Wiederholen jener Operation lässt sie sich einigermassen von den innig damit zusammenhängenden, färbenden Verunreinigungen befreien.

Die Substanz, welche ich so erhielt, bestand, wie sich im weiteren Verlaufe der Untersuchung ergab, aus zwei verschiedenen Verbindungen: einem zweifach und

einem dreifach geschwefelten Acetanilid, ich bezeichne sie mit Di- und Trithioacetanilid. Die Verschiedenheit dieser beiden Verbindungen gab sich zunächst in der ungleichen Löslichkeit in Eisessig beim Umkrystallisiren zu erkennen, indem nämlich das Trithioacetanilid in Eisessig schwerer löslich als der zweifach geschwefelte Acetylokörper war. Aus den folgenden Trennungseinzelheiten ist dies deutlich ersichtlich:

Das krystallinische Gemenge, welches in der zuvor angegebenen Weise von den verunreinigenden Farbstoffen grösstenteils befreit worden war, wurde mit Eisessig ohne Wasserzusatz weiter behandelt. Beim Erwärmen mit diesem Lösungsmittel auf dem Wasserbade blieb zunächst ein gewisser Teil ungelöst zurück und war erst durch Zusatz von verhältnissmässig viel Eisessig und durch längeres Erwärmen in Lösung zu bringen. Nachdem dies einmal geschehen und dann fast die ganze Masse zum Wiederausscheiden gebracht worden war, behandelte ich dieselbe mit möglichst wenig Eisessig bei der Wasserbadtemperatur, filtrirte noch warm von dem Rückstande ab und verfuhr mit diesem in gleicher Weise noch einige Male, so dass ihm möglichst Alles leichter Lösliche entzogen wurde. Die so zurückbleibende Masse digerirte ich nun mit einer grösseren Menge Eisessig, wodurch sie sich nach andauerndem Erwärmen unter häufigem Umschütteln ganz auflöste. Aus der schnell filtrirten Lösung schied sich sehr bald die Substanz ihrer ganzen Menge nach noch in der Wärme ab. Ich erhielt sie so als kleine, gelbliche Blättchen. Dieselben wurden nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit etwas Essigsäure, dann mit

Wasser, bei 120° getrocknet und der Analyse unterworfen, welche folgende Zahlen lieferte:

I. Verbrennung: 0,2587 gr Sbstz. gaben 0,1083 gr H_2O und 0,4996 gr CO_2

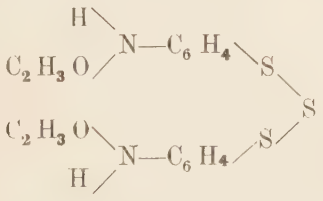
II. Schwefelbestimmung: 0,2124 gr Sbstz. gaben 0,3909 gr $SBaO_4$

III. „ 0,2506 gr „ „ 0,5010 gr $SBaO_4$

	Berechnet für		Gefunden		
$C_{16}H_{16}O_2N_2S_3$			I.	II.	III.
C	192	52,75	52,67	—	—
H	16	4,40	4,66	—	—
O	32	8,79	—	—	—
N	28	7,69	—	—	—
S	96	26,37	—	25,28	27,46

26,37 (Mittel)

Der vorliegende Körper ist also Trithioacetanilid: seine Zusammensetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Der Körper krystallisirt aus Eisessig in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die wol, wenn vollkommen rein, ganz weiss sind, sich aber mit der Zeit gelblich färben. Er schmilzt bei 213—214,5°. Ausgenommen in Alkohol, ist er in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich oder sehr wenig löslich, so in Wasser, in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowol in der Wärme, wie bei gewöhnlicher Temperatur. Alkohol

allein löst das Trithioacetanilid in der Wärme leichter auf und hinterlässt es bei langsamem Verdunsten an der Luft in sternförmig gruppirten, kurzen Kryställchen, welche, unter dem Mikroskop gesehen, häufig deutliche, dreieckige Flächen zeigen, die von Tetraëdern herzurühren scheinen.

Durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure erfährt das Trithioacetanilid die analoge Zersetzung wie das Acetanilid: Unter Abspaltung der Acetylgruppe (die sich durch das Freiwerden von Essigsäure zu erkennen gab) entsteht die entsprechende Schwefelbase. Diese scheint nur als Harz zu existiren; wenigstens beobachtete ich, als ich eine Probe ganz reiner Trithioacet-Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte, dann mit Alkali fällte, mit Äther ausschüttelte und die ätherische Lösung verdunstete, dass nur ein brauner, augenscheinlich harziger Rückstand hinterblieb, der sich in Salzsäure nicht lösen wollte. Es wurde daher nicht näher darauf eingegangen. —

Die zweite erhaltene Verbindung ist die in Eisessig leichter lösliche, das Dithioacetanilid. Dieses war dem anfänglichen Krystallgemisch beim wiederholten Behandeln mit wenig Eisessig entzogen worden und befand sich teils in diesen Auszügen, teils in den Mutterlaugen von der Trithioacet-Verbindung. Es wurde daraus durch Einengen der Essigsäurelösung gewonnen, entweder durch directes Krystallisirenlassen, oder indem die concentrirte Lösung mit Wasser vorsichtig verdünnt, oder bei grösserer Concentration die gelöste Substanz durch einige hineingeworfene Krystalle zum Ausscheiden gebracht wurde.

Ich erhielt den Körper so schliesslich in unscheinbaren Blättchen, durch spurenweise, fremde Beimischungen immer noch etwas gefärbt. Er wurde nach einander mit Eisessig, mit verdünnterer Essigsäure und mit Wasser ausgewaschen, abgepresst und bei 120° getrocknet. Durch die Schwefelbestimmung und durch die weitere Untersuchung wurde diese Verbindung als Dithioacetanilid festgestellt, wie die scharf stimmenden Zahlen der Analyse zeigen:

Schwefelbestimmung: 0,3721 gr Sbstz. ergaben 0,5219 gr $SBaO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$	Gefunden
19,28% S	19,26

Das Dithioacetanilid ist, aus Eisessig ausgeschieden, ein in undeutlichen, grauweissen Blättchen mit mattem Glanz krystallisirender Körper; unter günstigen Umständen erhielt ich ihn manchmal auch in grosskuglig und strahlig angeordneten Aggregaten von eigentümlichem Aussehen. Er löst sich auch in Alkohol, leichter in heissem als in kaltem und krystallisirt daraus bei freiwilligem Verdunsten an der Luft in scharfspitzigen, glänzenden Nadeln, welche häufig mit den Seitenflächen an einander gewachsen und rosettenförmig angeordnet sind. In Wasser, sowie in Äther ist der Körper ganz unlöslich, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform sehr wenig löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 215—217°, also nahezu bei derselben Temperatur wie der des dreifach geschwefelten Körpers.

Durch Säuren wird das Dithioacetanilid in Essigsäure und Dithioanilin zerlegt. Letzteres verbindet sich dabei

mit der vorhandenen Säure; es scheint jedoch nur mit Schwefelsäure ein einigermassen beständiges und characterisirendes Salz zu liefern. Die Darstellung dieses Dithioanilinsulfats geschah folgendermassen:

Eine Portion nicht ganz reiner Acetylverbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis sich unter Freiwerden von Essigsäure Alles zersetzt und in der stark sauern Flüssigkeit gelöst hatte. Das nach dem Erkalten vollständig ausgeschiedene, unreine Sulfat wurde dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem, stark schwefelsäurehaltigem Wasser gereinigt, wobei sich die Verunreinigungen meist in Flocken abschieden und durch Filtriren leicht von der Lösung getrennt werden konnten. Der Zusatz von ziemlich viel Schwefelsäure, namentlich nach Entfernung der Hauptunreinigkeiten, ist erforderlich, weil das Sulfat in reinem, siedendem Wasser eine partielle Zersetzung erleidet, wahrscheinlich unter Verlust von Schwefelsäure.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich ein im frischen Zustande schön weisses Präparat, welches sich aus stark saurem Wasser als ein Gewebe ganz feiner, meist kuglich oder strahlig angeordneter Nädelchen, oder auch in weniger deutlichen, weissen, concentrisch oder warzig gruppirten Massen ausgeschieden hatte, die gewöhnlich die ganze Flüssigkeit, wie Caseïn in geronnener Milch, erfüllten. Diese Krystallmasse wurde in geeigneter Weise möglichst von der Mutterlauge und von den letzten Spuren der Schwefelsäure durch Auswaschen mit Äther-Alkohol befreit, worin das Sulfat fast ganz unlöslich ist, und nach gelindem Pressen an der

Luft getrocknet, wobei es seine rein weisse Farbe merklich einbüsst; nach mehreren Tagen färbt es sich rötlich.

Das schwefelsaure Dithioanilin enthält im lufttrockenen, frischen Zustande 2 Molk. Krystallwasser, verliert jedoch einen grossen Teil desselben schon beim Trockenen im Exsiccator; sicher und vollständig wird dasselbe durch Erhitzen bei 110—120° ausgetrieben. In dem bis zu constantem Gewicht erhitzten Sulfat wurde alsdann die Schwefelsäure bestimmt.

I. Wasserbestimmung: 0,2003 gr lufttrockenes Sulfat verloren 0,0190 gr H_2O

II. Wasserbestimmung: 0,4435 gr „ „ „ 0,0420 gr H_2O

III. Schwefelsäurebestimmung: 0,4015 gr wasserfr. Sulfat ergaben 0,2732 gr $SBaO_4$

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{12}N_2S_2,H_2SO_4+2H_2O$	I.	II.
9.42% H_2O	9,49	9,47

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_{12}N_2S_2,H_2SO_4$	III.
28,32% H_2SO_4	28,62

Meine Bemühungen, auch das salzsaure Salz der doppelt geschwefelten Base aus dem Dithioacetanilid in genügender Reinheit darzustellen, waren ohne Erfolg. Der Grund dieses Misslingens liegt in der grossen Veränderlichkeit des Chlorhydrats, indem dasselbe schon durch viel Wasser in der Kälte, ja auch ohne Wasser beim blossen Liegen an der Luft zersetzt wird. Es steht dies ganz im Einklange mit den schon früher gemachten

Beobachtungen bei dem Versuche, das Chlorhydrat direct aus der ursprünglichen Reactionsmasse darzustellen.

Dagegen ist die freie, zweifach geschwefelte Base selbst eine beständigere, gut characterisirte Verbindung. Ich habe dieselbe aus dem reinen Sulfat abgeschieden in der nachher geschilderten Weise. Sie erwies sich als vollkommen identisch mit dem früher, aus der rohen Reactionsmasse unmittelbar dargestellten Pseudodithioanilin; denn sowol in der Weise und der Form des Krystallisirens, als auch in ihren übrigen, äusseren Eigenschaften, sowie ihrem Schmelzpunkt und ihrem Schwefelgehalte zeigte sie völlige Uebereinstimmung mit jener Verbindung.

Ich erhielt die Base, indem ich das gereinigte Sulfat, welches aus dem Dithioacetanilid in der vorher angegebenen Weise dargestellt worden war, in viel heissem, schwefelsaurem Wasser löste und die Lösung noch heiss mit Natronlauge übersättigte. Ganz unter denselben Erscheinungen wie früher krystallisirte dann die Base aus. Nach längerem Stehen hatte sich die anfängliche, milchige Trübung zu feinen, langen Nadeln vereinigt. Diese wurden zunächst aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, dann aus Ligroin. Ich erhielt, wie früher, dünne, glasglänzende, grünlich gefärbte Krystallnadeln, welche zu Folge mehrfacher Bestimmungen bei 77 –78° schmolzen. (Ich hatte früher an einem anderen Thermometer die Schmelztemperatur 78 – 79° gefunden.) Auch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel war ganz das gleiche, wie früher angegeben. Eine Schwefelbestimmung einer nicht ganz reinen Portion ergab:

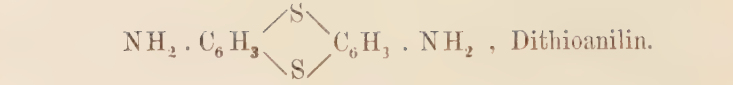
0,1561 gr Sbstz., über Schwefelsr. getrocknet, lieferten 0,2804 gr $SBaO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S_2$	Gefunden
25.81% S	24,67

Es unterliegt nach allen diesen Tatsachen keinem Zweifel, dass hier derselbe Körper, wie der frühere, das Pseudodithioanilin, vorliegt.

Hingegen glaube ich annehmen zu müssen, dass der hier vorliegende, krystallisirte Körper nicht identisch ist mit dem durch Einwirkung von Bromschwefel auf Anilin entstandenen, zweifach geschwefelten Anilin, welches ich, wie man sich erinnern wird, nur als Harz erhalten hatte. Denn während dieses Letztere nur in concentrirter, heisser Salzsäure schwierig löslich war, wurde der hier erhaltene, krystallisirte Körper schon von verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen, wenn auch durch viel Wasser, wie es schien, teilweise wieder abgeschieden. Bei jenem, dem wahren Dithioanilin, könnte man die schwache Basicität dadurch erklären, dass man in jedem der beiden Anilinmolecüle zwei Wasserstoffatome durch Schwefel vertreten annähme; bei dem hier gefundenen, dem Pseudo-Dithioanilin, hingegen fänden die stärker ausgesprochenen, basischen Eigenschaften ihre Begründung in dem Vorhandensein von mehr Wasserstoff, also in der Annahme der Substitution nur je eines Wasserstoffatoms in den beiden Anilinmolecülen und gegenseitiger Bindung der Schwefelatome.

Um den Unterschied recht deutlich zu machen, gebe ich die wahrscheinlichen beiden Formeln neben einander:



Weitere Versuche müssten noch über diese Frage entscheiden. —

Eigentümlich bleibt, dass ein einfach geschwefelter Körper hier gar nicht aufgefunden werden konnte.

Ich wende mich nun zur Beschreibung einiger Versuche in anderer Richtung, die vielleicht zur weiteren Kenntniss der Wirkungsweise eines so kräftig angreifenden Agens, wie es das Schwefelchlorür ist, beitragen.

Bei den früheren Versuchen wurde Benzol als Verdünnungsmittel verwendet. Es lag nun nahe, die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf das Benzol, also einen einfacher zusammengesetzten Körper, näher zu betrachten, um so mehr, als man den Einwurf machen könnte, dass die arme Ausbeute an Thioanilin einer teilweisen Einwirkung des Chlorschwefels auf das Verdünnungsmittel zuzuschreiben sei.

Chlorschwefel und Benzol.

Wie mir von den Herren Prof. Weith und Merz mitgeteilt wurde, sollte nach einem von ihnen vor längerer Zeit angestellten, vorläufigen Versuche eine Einwirkung des Schwefelchlorürs erst bei höherer Temperatur und zwar in der Weise stattfinden, dass, aller Wahr-

scheinlichkeit nach, Monochlorbenzol und keine schwefelhaltige Benzolverbindung entstände. Ich habe nun diese Reaction einer näheren Prüfung unterzogen.

Wenn sich in der Tat nur Monochlorbenzol bildet, so muss der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_6 + S_2Cl_2 = HCl + C_6H_5 \cdot Cl + S_2$$

Es wurden nun mehrere Glasröhren mit einer Mischung von reinem Benzol und Chlorschwefel in den obiger Gleichung entsprechenden Verhältnissen, so dass jedoch ein kleiner Ueberschuss an Benzol genommen wurde, beschickt, dann zugeschmolzen und hierauf im Carius'schen Ofen zunächst mehrere Stunden auf 150° erhitzt.

Als danach keine merkliche Veränderung und auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° beim Oeffnen der Röhren kein wesentlicher Druck eingetreten war, so wurde schliesslich die Temperatur bis auf 250° gesteigert. Hierauf öffneten sich die Röhren mehrmals unter erheblichem Drucke, wobei Ströme von Salzsäuregas entwichen. Es wurde dann so lange bei 250° erhitzt, bis sich nur noch wenig Druck in den Röhren zeigte, und die Reaction als beendigt anzusehen war.

Der ganz dunkel gefärbte Röhreninhalt, der nach vollständigem Erkalten von langen Krystallnadeln durchschossen war, wurde warm entleert und dann mit alkoholhaltigem Wasser der Destillation unterworfen, um mit den Wasserdämpfen das eventuell vorhandene Monochlorbenzol überzutreiben und andererseits noch unveränderten Chlorschwefel zu zersetzen.

Es ging mit den Wasserdämpfen eine farblose Flüssigkeit über, welche untersank und nach beendigter De-

stillation von dem Wasser mittelst eines Scheidetrichters getrennt, durch Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der fractionirten Destillation unterworfen wurde: Zunächst ging noch unangegriffenes Benzol über, dann folgte zwischen 130—140° eine wasserhelle Flüssigkeit, welche wiederholt rectificirt, den constanten Siedepunkt von 130° (corrig.), d. i. denjenigen des Monochlorbenzols, zeigte, schwerer als Wasser war und den eigentümlichen Geruch des genannten Körpers besass. Endlich machte auch die Chlorbestimmung die Identität des vorliegenden Körpers mit dem Monochlorbenzol unzweifelhaft: Die Bestimmung, nach Carius'scher Methode durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat auf 250° ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

0,2822 gr Sbstz. gaben 0,3560 gr AgCl

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_5.Cl$	
31,55% Cl	31,21

Auch der Schwefel, der sich ja abscheiden sollte, wurde in der Reactionsmasse nachgewiesen:

Der dunkel gefärbte, krystallinisch aussehende Rückstand von der Destillation mit alkalihaltigem Wasser wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und zuerst mit kaltem, dann mit siedendem Benzol ausgezogen, worin sich bei anhaltendem Kochen Alles auflöste, aber sehr bald in Nadeln wieder auskrystallisirte. Diese hatten, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 120—121°, also genau denjenigen der monoklinen Modification des Schwefels, wie dieselbe gewöhnlich, aus Kohlenwasserstoffen krystallisirt, erhalten

wird; auch die Verbrennungserscheinungen waren ganz die des Schwefels.

Der Auszug mit kaltem Benzol enthielt auch eine geringe Menge Schwefel gelöst.

Auf die Gegenwart eines schwefelhaltigen Benzolderivats deutende Tatsachen konnte ich nicht beobachten. —

Es erscheint wol nicht uninteressant, dass Schwefelchlorür auf Benzol nur unter Bildung von Monochlorbenzol und zwar erst bei 250° einwirkt. Zugleich ist wol der geschilderte Versuch ein weiterer Beleg für die feste Verkettung der Atome im Benzol und die grosse Resistenz desselben gegenüber manchen Agentien, welche auf Anilin sehr energisch einwirken.

Endlich schliesst sich hieran noch ein Versuch, der in seinen Ergebnissen nicht weniger eigentümlich ist und der meine Zeit ziemlich lange in Anspruch nahm.

Es war im Jahre 1871, als Th. Zincke seine höchst merkwürdigen und gründlichen Untersuchungen „Über eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe“ veröffentlichte.*) Zincke hatte beobachtet, dass feinverteiltes Kupfer auf Benzylchlorid sehr heftig einwirkt, und dass, als er die Entstehung des dabei erhaltenen, unbestimmbaren Harzes durch Verdünnung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu vermeiden suchte, diese letzteren sich selbst an der Reaction sehr energisch beteiligten und neue Kohlenwasserstoffe bildeten, die von ihrem Entdecker einer eingehenden Untersuchung unterworfen wurden.

*) Annl. d. Chem. u. Pharm. 159, 367 u. Ber. d. chem. Ges. z. Berl. IV, 298 u. 509.

Während bei Anwendung von Kupfer diese Einwirkung erst bei 140—160° im geschlossenen Rohre eintrat, vollzog sie sich bei Anwendung von Zinkstaub oder reducirtem Eisen schon unter 100°.

Von den, zunächst mit Benzol und Toluol erhaltenen Kohlenwasserstoffen waren die niedriger siedenden das Benzylbenzol oder Diphenylmethan und das Benzyltoluol, deren Constitution namentlich durch das Studium ihrer Oxydationsproducte festgestellt wurde, so dass sie durch folgende Formeln zu bezeichnen sind:

$C_6H_5—CH_2—C_6H_5$, Benzylbenzol.

$C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_3$, Benzyltoluol.

Vor mehreren Jahren hat nun, an diese Versuche anknüpfend, Herr Prof. Weith die Beobachtung gemacht, dass eine ähnliche Reaction auch mit Schwefelchlorür und Benzol bei Gegenwart von metallischem Zink stattfände. Es sollte der Schwefel dabei dieselbe Rolle spielen, wie bei den Zincke'schen Versuchen, der Complex des Benzyl, und die Reaction wurde so gedeutet, dass sich unter Salzsäureentwickelung hauptsächlich Benzoldisulfid bilden sollte, im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_6 \\ C_6H_6 \end{matrix} + S_2Cl_2 + xZn = 2HCl + \begin{matrix} C_6H_5-S \\ | \\ C_6H_5—S \end{matrix} + xZn$$

Da Herr Prof. Weith diesen Versuch nicht weiter verfolgt hatte, so nahm ich ihn wieder auf, um über diese eigentümliche Wirkungsweise des Chlorschwefels Aufschluss zu erhalten.

Chlorschwefel und Benzol bei Gegenwart von Zink.

Setzt man zu einer Mischung von Benzol und Chlorschwefel feinverteiltes Zink in Form von Zinkstaub, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine oder nur eine sehr träge Einwirkung statt; erwärmt man aber das Gemisch mit Zink bis fast zum Sieden, oder noch besser, erhitzt man zuerst die Lösung des Schwefelchlorürs im Benzol allein zum Sieden und setzt dann Zink hinzu, so beginnt eine sehr lebhafte Reaction, es entweichen Ströme von Salzsäuregas und die Flüssigkeit wird immer dunkler; Schwefelwasserstoff war nicht wahrzunehmen.

Ich will von vornherein bemerken, dass diese Reaction durchaus nicht bloss in der oben angedeuteten, einfachen Weise verläuft, wenigstens nicht unter den von mir eingehaltenen Bedingungen, dass sie sich vielmehr vorerst noch jeder genügenden Erklärung entzieht. Jedoch können die im Folgenden gemachten Mitteilungen vielleicht dazu dienen, einer glücklicheren Combination einige Anhaltspunkte zu bieten.

Ich nahm bei meinen Versuchen das Verhältniss von 1 Gewtl. S_2Cl_2 auf 1,2 Tl. Benzol, wie es die aufgestellte Gleichung verlangt. Nach mehrfach wiederholten Experimenten verfuhr ich dann immer folgendermassen:

Das Gemisch von Benzol und Chlorschwefel wurde in einem grösseren Kolben mit aufgesteckter, langem Steigrohr auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt, und dann Zinkstaub in kleinen Portionen und in Zwischenräumen zugefügt. Man lässt die sogleich eintretende, lebhafte Salzsäureentwickelung, indem man vom Wasser-

bade entfernt, sich etwas beruhigen und fährt mit dem neuen Zusatz von Zink und mit dem Erwärmen erst wieder fort, wenn die Gasentwickelung spärlicher zu werden beginnt. Schliesslich, wenn nach mehreren Stunden neuer Zusatz von Zink keine erhebliche Gasentbindung, auch beim Erwärmen, mehr bewirkt, gibt man zweckmässig noch ein wenig Benzol hinzu und lässt damit noch einige Zeit sieden.

Man bedarf an Zinkstaub etwa 40% von dem angewandten Benzol.

Nach beendigter Reaction ist der Geruch nach Chlorschwefel verschwunden. Ich filtrirte die Flüssigkeit von dem Festen ab, extrahirte die rückständige, schwere Masse zu wiederholten Malen mit heissem Benzol und destillirte dieses von der dunkelrot gefärbten Lösung aus dem Wasserbade wieder ab. Es hinterblieb ein dunkelbrauner, syrupartiger Rückstand, welcher auch nach monatelangem Stehen seine zähflüssige Consistenz behielt.

Dieser Rückstand wurde zunächst mit Wasser zu destilliren versucht, jedoch ohne jeden Erfolg.

Ebenso fruchtlos war die Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, von denen kaum etwas aufgenommen wurde.

Darauf wurde versucht, diese so unzugängliche Masse mit überhitzten Wasserdämpfen zu destilliren. Dies gelang besser; denn nachdem ein Teil jener zähen Masse in dieser Weise längere Zeit bei 220° im Ölbade behandelt worden war, hatte sich in der Vorlage mit dem verdichteten Wasser eine geringe Menge eines dunklen Li-

quidums angesammelt, welches nach längerem Stehen fest und krystallinisch wurde. Aus diesem Destillat konnte mit Alkohol eine Substanz ausgezogen werden, die nach zweimaligem Krystallisiren aus diesem Solvens in hübschen, weissen, seideglänzenden Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmolzen, mit wenig kaltem Alkohol vorsichtig ausgewaschen, abgepresst und im Exsiccator getrocknet, bei 60—61° zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, die bei ruhigem Erkalten erst weit unter dem Schmelzpunkte, bei etwa 30°, wieder erstarrte.

Es sind diese Eigenschaften genau die des Diphenyldisulfids. Die Bestimmung des Schwefelgehalts bestätigte weiter das Vorliegen der eben genannten Substanz:

0,0728 gr Sbstz. ergaben 0,1559 gr $SBaO_4$

Berechnet für $(C_6H_5)_2S_2$	Gefunden
29,36% S	29,41

Die Ausbeute an Phenyldisulfid war eine nur sehr geringe, der grösste Teil der den überhitzten Wasserdämpfen unterzogenen Masse war im Kolben zurückgeblieben und hatte nahezu dasselbe Aussehen wie vorher. Jedoch ist die Nachweisung des Benzoldisulfids insofern von einigem Belang, als dadurch dargetan ist, dass eine Reaction in dem vorbedachten Sinne, wenngleich nur in armem Betrage, wirklich stattgefunden hatte.

Eine andere Partie jener syrupartigen Masse wurde alsdann der trockenen Destillation unterworfen: Es ging zunächst unter starkem Aufschäumen etwas Benzol über, dessen letzte Mengen bei dem anfänglichen Abdampfen im Wasserbade nur schwierig zu vertreiben waren und

hartnäckig zurückgehalten wurden. Dann stieg die Temperatur langsam, und es begannen nun zuerst reichliche Mengen von Salzsäuregas, dann gegen 200° auch Schwefelwasserstoff zu entweichen, der bei steigender Temperatur immer mehr zunahm und schliesslich in Strömen fortging, während die Salzsäureentwicklung allmälig aufhörte.

Dabei destillirte bis gegen 300° eine gelb gefärbte unangenehm riechende Flüssigkeit über, bis endlich über 300° die ganze Masse verkohlt war.

Es hatte also offenbar Zersetzung stattgefunden, und es sei mir gestattet, auf die Producte derselben nun etwas näher einzugehen.

Zersetzungsproducte der trockenen Destillation. Aus den bei etwa 280° übergegangenen Anteilen des Destillates setzten sich bald Krystalle ab. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit davon abgegossen und für sich destillirt. Es gelang, durch wiederholtes Fractioniren zwei Körper daraus zu isoliren, von denen der eine — eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit — bei 168,5° (corrig.) siedete und sich durch seinen furchtbar durchdringenden Geruch als Phenylsulfhydrat, $C_6 H_5 . SH$, zu erkennen gab; der andere — eine schwerere, ebenfalls farblose, übel riechende Flüssigkeit — hatte seinen Siedepunkt bei 293° (corrig.) und erwies sich als Phenylsulfid, $(C_6 H_5)_2 S$. Die Analyse beider bestätigte dies vollkommen.

Von dem ersteren Körper wurde die sehr characteristische Bleiverbindung dargestellt durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Bleiacetat-Solution; in dem

eigelben Niederschlage wurde nach dem Auswaschen und Trocknen bei 80—90° der Bleigehalt bestimmt:

Bleibestimmung: 0,2830 gr Sbstz. ergaben 0,2008 gr $SPbO_4$

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_5 . S)_2Pb$	
Pb 48,70%	48,47

In dem zweiten, bei 293° siedenden Körper wurde der Schwefelgehalt bestimmt:

Schwefelbestimmung: 0,1618 gr Sbstz. lieferten 0,2092 gr $SBaO_4$

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_5)_2S$	
S 17,20%	17,76

Ich kann nicht umhin, hier zu erwähnen, dass ich das Phenylbleisulfid auch auf sein Verhalten bei höherer Temperatur geprüft, jedoch die darüber von seinem Entdecker C. Vogt*) gemachten und in einige Lehrbücher aufgenommenen Angaben nicht ganz bestätigt gefunden habe und etwas abändern zu müssen glaube.

Nach den Wahrnehmungen, wie ich sie gemacht habe und zwar an vollkommen reiner Substanz, zeigt das Phenylbleimercaptid im Capillarröhrchen (gemäss der heute gebräuchlichen Art der Schmelzpunktbestimmung) bei gesteigerter Temperatur folgende Farbenveränderungen:

Von 150° an beginnt das Gelb allmälig dunkler zu werden, langsam in Orange überzugehen und bei höherem Erhitzen sich mehr und mehr in Zinnoberrot zu verwandeln. Bei etwa 196° schmilzt der Körper zu einer blutroten, dicklichen Flüssigkeit und wird bei etwa 240° dünnflüssiger und durchsichtiger mit derselben tiefroten

*) Annl. d. Chem. u. Pharm 119, 142.

Farbe, welche er dann auch bei höherem Erhitzen, sowie beim Erkalten und Erstarren beibehält. —

Ich habe bereits erwähnt, dass sich aus den höher siedenden Anteilen der Destillationsproducte eine feste Substanz ausgeschieden hatte. Als ich in derselben Schwefel bestimmt nachgewiesen hatte und doch in verschiedenen Lehrbüchern kein schwefelhaltiges Benzolderivat finden konnte, welches annähernd den gefundenen Schmelzpunkt besass — der Körper schmolz im unreinen Zustande bei 146—153° — so verfuhr ich damit folgendermassen:

Nachdem die Substanz durch Absaugen, unter Anwendung der Wasserluftpumpe, dann durch Auswaschen mit etwas Alkohol und Abpressen zwischen Papier von der anhängenden Flüssigkeit möglichst befreit worden war, krystallisirte ich sie aus Ligroin um, das sich hierzu als sehr geeignet erwies.

Schon nach einmaligem Krystallisiren aus heissem Ligroin erhielt ich schöne Krystalle, welche bei nochmaligem Behandeln in derselben Weise vollkommen rein und in sehr ansehnlichen, glasglänzenden Prismen von nicht selten einem halben Zoll Länge anschossen und ein ausgezeichnetes Lichtbrechungsvermögen zeigten. Sie hatten den Schmelzpunkt 156—157° (uncorrig).

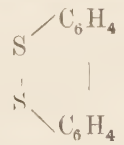
Die Substanz, an der Luft, dann über Schwefelsäure getrocknet (im Luftbad lässt sie sich nicht trocknen, da sie schon bei niederer Temperatur, etwa 50°, in zarten Nädelchen zu sublimiren beginnt) gab bei der Verbrennung und der Schwefelbestimmung folgende Zahlenwerte:

I. Verbrennung: 0,1963 gr Sbstz. gaben 0,4856 gr CO_2 und 0,0719 gr H_2O

II. Schwefelbestimmung: 0,2041 gr Sbstz. gaben 0,4399 gr $SBaO_4$

		Berechnet für $(C_6H_5)_2S_2$	Gefunden
C	72	66,67	67,47
H	4	3,70	4,07
S	32	29,63	29,60
		100,00	101,14

Der vorliegende Körper ist wol nach dem Vorgange von C. Gräbe als Diphenylendisulfid zu bezeichnen und folgender Formel entsprechend zusammengesetzt zu denken:



Wie ich erst nachträglich fand, ist diese Verbindung bereits von Stenhouse unter den Producten der trockenen Destillation benzolsulfosaurer Salze nachgewiesen und von ihm Phenylensulfid genannt worden.*) Als identisch mit diesem hat dann später Gräbe**) die Substanz gefunden, welche Kékulé und Szuch als Nebenproduct der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol erwähnt, aber nicht näher untersucht hatten.

Die von mir erhaltene Substanz ist wol die gleiche, denn sowie in der elementaren Zusammensetzung stimmt sie in allen bereits angeführten Eigenschaften mit jener überein. So gab sie auch, was noch hinzuzufügen ist, mit concentr. Schwefelsäure beim Erwärmen die prächtig

*) Annl. d. Chem. u. Pharm. 149, 252.

**) Ber. d. Chem. Ges. z. Berl. VII. 51.

violette Färbung — eine übrigens sehr scharfe Reaction, da sie schon durch geringe Spuren der Substanz hervorgerufen wird. —

Endlich muss ich noch kurz erwähnen, dass bei diesem Versuche zu Anfang auch eine organische, schwefelhaltige Zinkverbindung in nicht unbeträchtlicher Menge entstanden und mit dem Zink unlöslich zurückgeblieben war. Sie stellte nach dem Extrahiren alles beigemischten Metalls mit starker, warmer Salzsäure eine graue, amorphe, pulverige Substanz dar, welche aber in den verschiedensten Solventien durchaus unlöslich und auf keine Weise zu reinigen war.

Résumé.

Überblicken wir schliesslich die geschilderten Untersuchungen und fassen wir die gewonnenen Resultate übersichtlich zusammen, so ergibt sich Folgendes:

1) Die Halogenschwefelverbindungen, Chlor-, Brom- und Jodschwefel wirken auf Anilin so ein, dass die gesammte hinzugeführte Schwefelmenge fixirt wird, indem sich hauptsächlich zweifach und wahrscheinlich auch dreifach geschwefelte Substanzen, und nur in geringem Betrage Monothioanilin bilden.
2) Chlorschwefel wirkt auf Acetanilid in der Weise ein, dass sich nur höher geschwefelte Acetylverbindungen, Di- und Trithioacetanilid, bilden; aus diesen entstehen durch Erhitzen mit Schwefel- oder

Salzsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe die entsprechenden Schwefelbasen, von welchen das Dithioanilin mit Schwefelsäure ein gut characterisirtes Sulfat bildet.

In den beiden vorangegangenen Fällen findet eine Abscheidung von Schwefel weder als solchem, noch in Form von Schwefelwasserstoff statt.

3) Chlorschwefel reagirt mit Benzol erst bei 250° und zwar in der Weise, dass nur ein Atom des Halogens in die Verbindung eintritt unter Bildung von Monochlorbenzol, und das andere Atom sich mit Wasserstoff zu Salzsäure vereinigt, während sich sämmtlicher Schwefel abscheidet. Dagegen reagiren

4) dieselben beiden Körper bei Hinzuziehung von Zink ganz anders: Zum geringen Teile nur entsteht Phenyldisulfid, daneben aber reichliche Mengen unbestimmbarer, schwefelhaltiger Substanzen, auf deren Gegenwart wenigstens aus ihren Zersetzungsproducten zu schliessen ist. —

Das ganz verschiedene Verhalten des Schwefelchlorürs zu dem Benzol gegenüber dem Anilin könnte vielleicht zu der Vermutung Anlass geben, dass die Einwirkung der Haloidschwefelverbindungen überhaupt auf einfacher zusammengesetzte Körper, wie eben das Benzol, in der Weise stattfände, dass nur 1 Atom des Halogens in die Verbindung aufgenommen wird unter Bildung eines Monosubstitutionsproductes, während der Schwefel dabei indifferent bleibt. Doch müssten erst weitere Versuche, so vielleicht mit Bromschwefel und mit den Homologen

des Benzols darüber entscheiden, ob sich diese Tatsache verallgemeinern lässt; die geschilderten Versuche beschränken sich nur darauf, den Weg anzudeuten, welcher auf diesem noch wenig bearbeiteten Gebiete vielleicht einzuschlagen ist.